

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-121066

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 03-308239

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1991

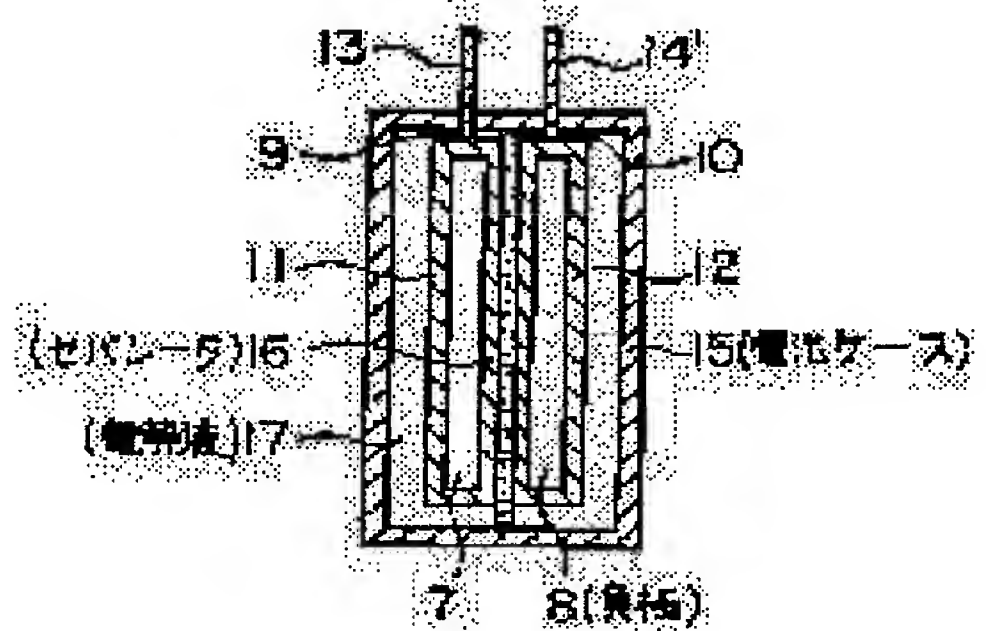
(72)Inventor : SUZUKI YOSHIO
ARAI KENJI

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high battery capacity by using a composite carbonaceous material as active material of a negative electrode containing an electrolyte, which is an organic solvent, and arranging the active material at a certain plane spacing.

CONSTITUTION: Graphite whose carbon net plane spacing is $d_{002} < 0.337 \text{ nm}$ is prepared from petroleum pitch etc. through a processing at a temp. over 3000° C , wherein the thickness shall be no less than 50 nm . The surface area is made below $50 \text{ m}^2/\text{g}$ to preclude occurrence of side reaction. On the other hand, a carbonaceous material of plane spacing $d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ is prepared from petroleum pitch, etc., through a baking process at $1000\text{--}2000^{\circ} \text{ C}$. The ratio of graphite to carbonaceous as covering is selected to $1/2$ thru $1/0.5$. One example of the organic solvent for electrolytic solution is tetrahydrofuran while that of the electrolyte is LiBF_4 , etc. The positive electrode is made for example from MnO_2 , etc. As separator is used a fine porous film, etc., of polyolefin solely, and this is accommodated in a can made of stainless steel. By this construction a battery of nonaqueous type is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121066

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-308239

(22)出願日 平成3年(1991)10月29日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 鈴木 良雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 荒井 謙二

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)

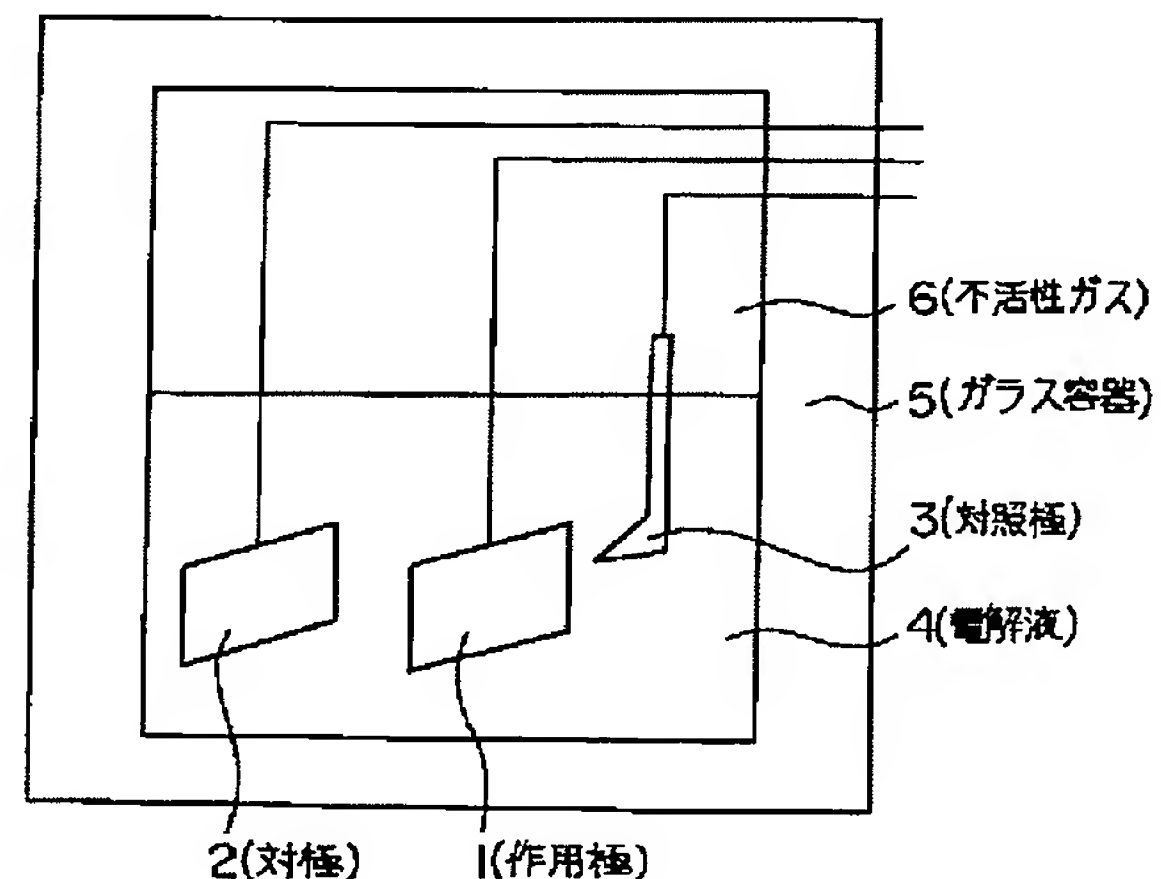
(54)【発明の名称】 非水電池負極

(57)【要約】

【目的】 電解液として有機溶媒を含む高容量の非水電池、特に非水二次電池負極に関する。

【構成】 電解液として有機溶媒を含む非水電池の負極であって、負極中の活物質は、炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm未満の黒鉛状炭素質を炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm以上の炭素質で被覆してなる複合炭素質である、非水電池負極。

【効果】 上記複合炭素質を負極とすると、電流効率が高く、かつ容量の大きな非水電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液として有機溶媒を含む非水電池の負極であって、負極中の活物質は、炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm未満の黒鉛状炭素質を炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm以上の炭素質で被覆してなる複合炭素質であることを特徴とする、非水電池負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電解液として有機溶媒を含む高容量の非水電池、特に非水二次電池負極に関する。

【0002】

【従来の技術】有機溶媒を電解液とした非水二次電池の負極として炭素質材料を用いることは公知である。電極として用いられる炭素質材料はその電気化学的性質から大きく次の三つに分類される。

【0003】第一はグラファイトに代表される炭素網面の間隔が狭く($d_{002} < 0.337\text{nm}$)、結晶子が炭素網面及び網面の積層方向に成長したものである。このような炭素材料は陽イオン、陰イオンどちらもその炭素網面間にドーピングし、層状化合物を形成することが知られており、導電材料、有機合成反応触媒や電池としての応用も考えられている。

【0004】グラファイトを電池の負極として用いることは特開昭57-208079号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭59-143280号公報、特開昭60-54181号公報、特開昭60-182670号公報、特開昭60-221973号公報、特開昭61-7567号公報、特開平1-311565号公報などに提案されている。

【0005】これらの特許には、使用できる有機溶媒としてプロピレンカーボネイト(以下PCと略記す)、テトラヒドロフラン(以下THFと略記す)、ガンマブチロラクトン(以下 γ -BLと略記す)、1,2-ジメトキシエタン(以下DMEと略記す)、スルホランなどが記載されている。実施例としては、 LiClO_4 あるいは LiBF_4 を用い、代表的溶媒としてPCあるいはTHFを用いている。混合溶媒を用いた例としては特開昭57-208079号公報にPC/DMEが開示されている。

【0006】ところが、電解質として LiClO_4 あるいは LiBF_4 、溶媒としてPCを用い、グラファイトで充放電を試みても、PCが反応しつづき、充放電することがなかった。また、 LiBF_4 を電解質とし、混合溶媒であるPC/DMEを用い、グラファイトを電極として充放電を試みても、充放電は出来るが、電流効率が極めて低く実用的でないことが分かった。

【0007】グラファイトは陽イオンとしてリチウムをドーピングする時、ドーブ量(炭素当たりのリチウム吸

蔵量)は16.7%と多いのであるが、電池の負極として利用しようとしたときには前述のごとく電気化学的に有効にリチウムを吸蔵・放出することが出来ない。このことはジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ(J. Electrochem. Soc.)第117巻、222頁(1970年)や特開昭63-2555号公報の比較例1に記載のごとく、グラファイトにリチウムイオンが吸蔵された層状化合物は有機溶媒に対する反応性が高く、電極として働くよりも電解液との反応が優先して起き、電極としての利用価値は低いものである。

【0008】第二のグループは、活性炭に代表されるきわめて表面積($S_A > 100\text{m}^2/\text{g}$)が大きく炭素網面の間隔も広い($d_{002} > 0.337\text{nm}$)のものである。このタイプは表面吸着量が多いために、ドーブ量は大きいが電流効率が低く、サイクル性も低い。

【0009】第三のグループは、炭素網面はある程度成長しているが第一グループと比べて炭素網面の間隔が広い($d_{002} > 0.337\text{nm}$)のものである。このグループはその構造により種々の電気化学的特性を示すが、第一グループと異なり、殆ど電解液と反応することなくリチウムを吸蔵できる。しかしながら、そのドーブ量(炭素当たりのリチウム吸蔵量)は第一グループと比較すると小さい。

【0010】一方、グラファイトが負極として用いられている例が米国特許第4,423,125号明細書、及びジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ(J. Electrochem. Soc.)第137巻、2009頁(1990年)に記載されており、該米国特許第4,423,125号明細書では、電解液にジオキソランを用いている。ジオキソランは化学的に不安定であり、また電気化学的にも3.5V以上では電解液の重合が起き、正極に高い電圧の活物質を用いることが出来ず不都合である。

【0011】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ(J. Electrochem. Soc.)第137巻、2009頁(1990年)では、グラファイトあるいは石油コークスを電極とし、電解液にPC/EC(エチレンカーボネート)を用いた電気化学的リチウムインターカレーションについて記述されている。

【0012】石油コークスでは初充電時に起こる副反応は表面積に依存するのに対し、グラファイトでは初充電時に表面積に依存する副反応のほかに表面積に依存しない副反応が起こるために、初回の電流効率が低いと記載されている。このような系で電池を組み立てた場合、初回の電流効率が低いために、多くの正極を必要とし、電池としての正極の活物質当たりの利用率を上げられないために、高容量化が困難である。

【0013】このため、高容量化のために正極、負極と

もに充電状態（負極カーボンにリチウムを吸蔵させ、正極はリチウムを受け取るサイトが空となっていた状態）のものを組み立てるという方法が採られることがあるが、充電状態の電極は著しく反応性が高いために安全上の問題が生じたり、不活性ガス下で電池を組み立てるなど煩雑な工程をとる必要があったりで実用的でない。

【0014】さらに、この論文に記載の系では2サイクル以降も継続して副反応が起こり、電流効率は100%にならないことを記載している。電流効率の高いことは電池のサイクル性に特に重要である。負極の電流効率が低い場合に一定容量の放電を行うためには、正極に常に放電容量以上の充電量が必要となり、次第に正極に負担がかかり、ついには正極の過充電状態となり、容量の低下をもたらす。また、正極が過充電にならないように正極に対して定容量充電を行えば、電流効率が低いのでサイクルを繰り返すことにより容量の低下をもたらす。

【0015】第三グループに属する2種の炭素質を混合して負極とする方法も特開平1-311565号公報で開示されている。 d_{002} が0.3354~0.3400 nmの炭素質と d_{002} が0.343~0.355 nmの炭素質との混合物を負極として用いることを提案している。実施例でみると、これらの炭素質は気相熱分解方法で合成されたものであり、 d_{002} が0.339 nmと0.356 nmの混合物であり、その容量は d_{002} が0.337 nm未満である人工黒鉛のリチウムドーピング量から得られる容量より小さい。

【0016】一方、特開平1-311565号公報で用いられるのと同じ電解液中で d_{002} が0.3355 nmの人工黒鉛と d_{002} が0.345 nmのニードルコークスを混合して負極とした電池で充放電実験を試してみると、初回に溶媒の反応が起こりつづけ、ほとんど充放電できなかった。

【0017】特開昭3-129664号公報では d_{002} のピークの半値幅が1°以下の微細繊維状黒鉛あるいは該微細繊維状黒鉛と炭素材料を含有する負極が開示されており、これらの微細繊維状黒鉛の d_{002} は実施例から0.339 nm、0.340 nmなどであり、 d_{002} が0.337 nm未満の人工黒鉛にくらべると容量が少ない。また、人工黒鉛を負極として用いた場合には初回にほとんど充放電できないことが記載されている。

【0018】いずれにしても高容量でサイクル特性がよい二次電池を得るために、負極に要求されることは組立時に電極が安定であり、電流効率がよく、ドーピング量が多いことである。従来の電解液系においては炭素質材料の第一グループは電解液と反応するため、第二グループは電流効率が小さいために、利用価値が低く、第三グループは一部に電流効率がよいものもあるが、これも利用率（炭素原子当たりのリチウム吸蔵量）が10%程度であり、電池の高容量化のために、ドーピング量が更に大きく、電流効率のよい負極材料が望まれていた。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、非水電池、特に非水系二次電池の高容量化のためにドーピング量が大きく、電流効率のよい特定の炭素質材料を用いた負極を提供することを目的とするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するために、負極に用いる炭素質材料と有機溶媒電解液との組み合わせを鋭意検討したところ、化学的には多量のリチウムイオンをドーピングできるが、電池の負極として用いると電解液との反応が優先して有効に充放電できないとされていた黒鉛を炭素網面の面間隔 d_{002} が黒鉛の d_{002} より大きい炭素質で被覆すると、PCのような電解液でも充放電でき、しかも充放電できる容量が大きく、かつ電流効率も高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】すなわち、本発明は、電解液として有機溶媒を含む非水電池の負極であって、負極中の活物質は、炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337 nm未満の黒鉛状炭素質を炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337 nm以上の炭素質で被覆してなる複合炭素質であることを特徴とする、非水電池負極を提供するものである。特に、本発明は、充放電可能な正極と電解質を含有する有機溶媒系電解液及び炭素質材料を主として活物質とする負極からなる非水電池において、該非水電池を構成する負極を、上記特定の新規な複合炭素質材料とすることを特徴とする、非水電池、好ましくは非水二次電池をも提供するものである。

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。本発明でいう炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337 nm未満の黒鉛質とは、例えばグラファイトのごとく炭素網面の積層が規則正しく積層された炭素質材料のことをいう。炭素質材料はその出発原料及びその処理（製造）方法により種々の構造を採るが、いずれの材料も高温処理によりその炭素網面の面間隔 d_{002} は小さくなり、炭素網面の積層厚み L_c は大きくなる傾向にあり、グラファイトは最も小さい面間隔 $d_{002} = 0.3354$ nmを持つ。

【0023】この d_{002} の減少及び L_c の増加は炭素質材料により大きく異なり、高温処理（～3,000℃）で容易にグラファイト化する易黒鉛化炭素とグラファイト化が進行しにくい（ d_{002} が小さくなり難い）難黒鉛化炭素に分類される。この炭素質材料のグラファイト化の際、前出の d_{002} 、 L_c の他に密度、表面積、電気抵抗等も大きく変化するが、層間化合物の形成には特に面間隔が重要である。

【0024】本発明に用いられる d_{002} が0.337 nm未満の黒鉛は、出発材料を特に限定しないが、石油ピッチ、コールタールピッチ、熱分解炭素、ニードルコークス、縮合多環炭化水素などを一般に2,500℃以上、より好ましくは3,000℃以上で熱処理すること

で得られる。また、天然に産する黒鉛も本発明に用いることが出来る。

【0025】本発明で用いる黒鉛質の炭素網面の積層厚み L_c は特に限定するものではないが、グラファイト化に関して L_c も重要なパラメータであり、好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上がよい。30nm未満では利用率が低くなり易い。また、その表面積も特に限定するものではないが、表面積が大きいと副反応が多く起こり易くなるため、好ましくは50m²/g以下がよい。

【0026】本発明の炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm以上の炭素質は出発材料を特に限定しないが、石油ピッチ、コールタールピッチ、縮合多環炭化水素などを800~2,400℃、より好ましくは1,000~2,000℃で焼成することによって得られる。

【0027】本発明では、前記黒鉛質をかかると炭素質で被覆した複合炭素質を用いており、複合化することで黒鉛質の容量の大きさを生かし、黒鉛質の表層に形成された d_{002} が0.337nm以上の炭素質が黒鉛質と電解液との反応を防止し、PCのような代表的な電解液でも充放電でき、電流効率も高くなるものである。高い電流効率を得るために、該被覆層に用いる炭素質の d_{002} は0.339nm以上とするのがより好ましい。

【0028】黒鉛質に被覆層を形成させるには特に限定はないが、1方法としては加熱して液状とした石油ピッチ、コールタールピッチ、縮合多環炭化水素などと黒鉛質を混合し、300~700℃で予備焼成し、次いで2,800℃以下、好ましくは1,000~2,500℃で焼成して得られる。また、別の方法では芳香族炭化水素、キノリン、ピリジンなど含窒素芳香族化合物などの有機溶媒に石油ピッチ、コールタールピッチ、縮合多環炭化水素などを溶解し、これに黒鉛質を混合し、次いで有機溶媒を蒸発させて除去した後、予備焼成、焼成を行う方法もとれる。

【0029】本発明の複合炭素質を構成する黒鉛質と被覆層の炭素質との割合は容量の大きさと電流効率の大きさから1:3~1:0.2が好ましく、より好ましくは1:2~1:0.5である。

【0030】本発明に用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを用いることができ、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ラクトン類、エステル類、カーボネート類などが好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオ

キシド、アニソール、スルホラン、3-メチルスルホラン、酢酸エチル、プロピオン酸エチルなど、あるいはこれらの混合溶媒を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0031】本発明に用いられる電解質は特に限定するものではないが、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 CF_3SO_3Li 、 LiI 、 $LiAlCl_4$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 NaI 、 $(n-Bu)_4NClO_4$ 、 $(n-Bu)_4NBF_4$ 、 KPF_6 等が用いられ、これらのうちでも電池性能及び取扱上の安全性や毒性などの観点から $LiBF_4$ が好ましい。

【0032】本発明の負極と組み合わされる正極としては特に限定されるものではないが、 MnO_2 、 MO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、リチウム含有遷移金属カルコゲン化合物、 $Li_{1-x}CoO_2$ 、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 等の無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維及び/またはその粉砕物、ピッチ系炭素繊維及び/またはその粉砕物等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子等が挙げられる。

【0033】リチウムを含まない正極に対しては、本発明の負極にリチウムを吸蔵させて用いるかあるいは本発明の負極に必要な量の金属リチウムを複合して用いるなどして電池を組むことが出来る。しかし、このような電池は組立時に不活性ガス下で組み立てることが必要になるなど、組立工程が煩雑となる。

【0034】リチウムを含有する遷移金属カルコゲン化合物を用いた場合、正極、負極共に空気中で安定な放電状態で電池を組み立てることができ、加工、組立の制約が少なく、更に電池の短絡等による発熱、爆発等の危険性がなく、安全上からも好ましい。このようなリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物としては、例えば $Li_{1-x}CoO_2$ 、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 $Li_{1-x}Co_{1-y}Ni_yO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1-x}Co_{1-y}M_yO_2$ (M は Co 、 Ni 以外の遷移金属、 Al 、 In 、 Sn 等を表す)が挙げられる。

【0035】更に本発明の複合炭素質を用いて電極を構成する際、集電体、合材(バインダー)等を用いることがある。集電体としては特に制限されないが、 Cu 、 Ni 、ステンレススチールなどの50~1μm程度の厚みの金属製箔又は網(ネット)等を用いる。

【0036】集電体に電極材料を添着するのに用いる合材としては特に制限されないが、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース及びアクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロブレン等の重合体などが用いられる。合材量は特に制限はされないが、活物質100重

量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

【0037】また、この電極を形成する方法として、電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮成形する方法；有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法；有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法等が知られている。特に限定するものではないが、バインダーの分布が不均一になると好ましくないため、好ましくは有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した

後、塗工乾燥する方法；更に好ましくは有機重合体として0.5μm以下の粒子を含む非フッ素系有機重合体を用いるのがよい。

【0038】また、電池の構成要素として、要すればセパレーター、端子、絶縁板等の部品が用いられる。該セパレーターとしては特に制限されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの単独の微多孔膜或いはそれらの貼り合わせ膜やポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロース等の不織布も単独で、或いは上記微多孔膜との貼り合わせ膜で使用する。

【0039】本発明を図2に示すような電池缶として用いる場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチールを用い、その形状としては円筒型又は長円型とするのが一般的である。

【0040】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。また、実施例1～4及び比較例1～3までは負極単独の性能を見るために、対極に金属リチウムを用いた。この場合、慣用的には炭素質負極は正極となるが、放電時にリチウムイオンを受け取り還元されるため、ここでは負極と呼び、還元方向を充電と呼ぶことにした。

【0041】なお、電流効率は放電電気量／充電電気量を表す。利用率は負極の容量を表し、放電電気量／（負極活物質72kgを96485クーロンとした時の負極活物質重量当たりの電気量）で表されるものを本実施例では利用率と定義する。利用率は負極の容量を表している。容量は放電電気量／（正極と負極の合計重量）である。容量保持率は1回目の放電容量に対する或るサイクルの放電容量比の百分率である。なお、X線回折は「日本学術振興会法」に準じて行った。

【0042】

【複合炭素質A】バインダーピッチ（三菱化成（株）製）3重量部をキノリン15重量部に溶かし、これにグラファイト（Lonza製、KS-6、平均粒径3μ、 $d_{002} = 0.3355\text{nm}$ 、 $L_c > 100\text{nm}$ ）1重量部を浸漬し、次いで減圧下、大部分のキノリンを蒸発した後、 N_2 ガス中で400℃、3時間焼成した。さらに、アルゴン気流中、1,200℃で1時間焼成した

後、冷却、粉碎して2.5重量部の複合炭素質を得た。X線回折ピークから、炭素質Aはグラファイトに基づく $d_{002} = 0.336\text{nm}$ のシャープな回折ピークと $d_{002} = 0.355\text{nm}$ 付近にブロードな回折ピークも有するものであった。

【0043】

【複合炭素質B】前記のバインダーピッチ2重量部とグラファイト1重量部を混合し、 N_2 ガス気流下で400℃、3時間仮焼成し、次いでアルゴン気流中、1,500℃で1時間焼成した後、冷却、粉碎して2.0重量部の複合炭素質を得た。このものは d_{002} が0.336nmと0.347nmを示した。

【0044】

【複合炭素質C】複合炭素質Aの製造例で、バインダーピッチを1重量部、アルゴン気流下で焼成するときの温度を1,700℃とした。これ以外は複合炭素質Aの方法と同様にして、 d_{002} が0.336nm及び0.345nmの複合炭素質を1.5重量部得た。

【0045】

【実施例1】複合炭素質A 100重量部に対し、スチレン／ブタジエンラテックス（旭化成（株）製、L1571）（固形分48重量%）4.17重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（第一工業製薬社製 BSH12）水溶液（固形分1重量%）130重量部、水30重量部を加え、混合し、塗工液とした。10μ厚のCu箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥し、厚さ100μ、93g/m²の電極を得た。上記電極を1cm幅に切り取り、1cm×1cmの塗膜を残し、剥離し、図1に示す作用極とした。

【0046】一方、対極としてはSUSネットにし、金属リチウムを圧着したものを用い、参照極は金属リチウムを用いた。以上の電極をアルゴンガス雰囲気下で電解液に1MのLiClO₄を溶解したPCを用い、図1の電池を組み立てた。この電池を1mAで10mVまで定電流充電し、1mAで1Vまで定電流で放電を繰り返したところ、初回の電流効率は70%で、利用率は67.8%、2サイクル目から電流効率は98%になり、10サイクル目ではほぼ100%になった。また、30サイクル後の容量保持率はほぼ100%であった。

【0047】

【実施例2】実施例1と同様にして炭素質Bの電極を作成し、実施例1と同様の条件で充放電を繰り返したところ、初回の電流効率は68%、利用率75%、30サイクル後の容量保持率はほぼ100%であった。

【0048】

【実施例3】実施例1と同様にして炭素質Cの電極を作成し、実施例1と同様の条件で充放電を繰り返した。初回の電流効率は66%、利用率80.4%、30サイクル後の容量保持率はほぼ100%であった。

【0049】

【比較例1】グラファイト（Lonza製、KS-6）を炭素質Aの代わりに用いて、実施例1と同様にして電極を作成し、実施例1と同様の条件で充電した。約0.8Vのところまで電圧が一定となり、充電はできるが、放電することが出来なかった。

【0050】

【比較例2】ニードルコックス（ $d_{002} = 0.344 \text{ nm}$ 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ）とグラファイト（KS-6）を9：1で混合した炭素質を用いて、比較例1と同様にして実験したところ、比較例1と同様に充電はできるが、放電することは出来なかった。

【0051】

【比較例3】比較例2のニードルコックスを炭素質Aの代わりに用いて、実施例1と同様にして電極を作成し、実施例1と同様の条件で充放電した。初回の電流効率は75%、利用率は60%、30サイクル後の容量保持率は96%であった。

【0052】

【実施例4】実施例1の LiClO_4 を LiBF_4 に、PCを $\gamma\text{-BL}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして充放電を繰り返した。初回の電流効率は84%、利用率は67%、30サイクル後の容量保持率は92%であった。

【0053】

【実施例5】平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ 100重量部に対し、導電フィラーとしてグラファイト（KS-6）20重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン5%溶液100重量部を加え混合し、塗工液とした。15 μm 厚のAl箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥し、厚さ120 μm 、270 g/m^2 の正極電極を得た。

【0054】上記正極と実施例1で得た負極を1cm×5cmに切り出し、図2に示す電池を組み立てた。電解液は1Mの LiClO_4/PC を用いた。この電池を10mAで4.2Vまで定電流充電し、10mAで2.7Vまで定電流で放電するサイクルを繰り返した。この電*

*池の初回の電流効率は73%、容量66AH/kg（230WH/kg）、30サイクル後の容量保持率は96%であった。

【0055】

【実施例6】電解液を $\gamma\text{-BL}$ とエチレンカーボネート3：1の混合液、電解質を LiBF_4 とし、正極の塗工量を245 g/m^2 とする以外は、実施例5と同様にして充放電を繰り返した。初回の電流効率は80%、容量72AH/kg（252WH/kg）であった。また、2回目の電流効率は98%で、10回目の電流効率はほぼ100%であり、100サイクル後の容量保持率は85%であった。

【0056】

【発明の効果】炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337nm未満の黒鉛状炭素質を d_{002} が0.337nm以上の炭素質で被覆した複合炭素質を負極とすると、電流効率が高く、かつ容量の大きな非水電池、とくに非水系二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

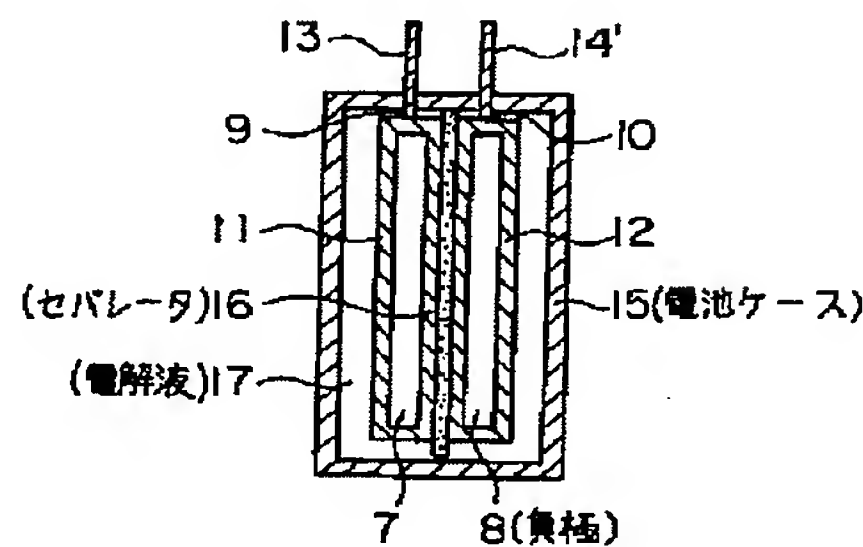
【図1】本発明の電池の構造例の断面図である。

【図2】本発明の電池の構造例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 作用極（炭素質負極）
- 2 対極（金属リチウム）
- 3 参照極（金属リチウム）
- 4 電解液
- 5 ガラス容器
- 6 不活性（アルゴン）ガス
- 7 正極
- 8 負極
- 9、10 集電棒
- 11、12 SUSネット
- 13、14 外部電極端子
- 15 電池ケース
- 16 セパレーター
- 17 電解液

【図2】



【図1】

